

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 6 月 23 日 (23.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/056678 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 67/02, C08K 9/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018529
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 6 日 (06.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2003-415790  
2003 年 12 月 12 日 (12.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 紀之 (SUZUKI, Noriyuki) [JP/JP]; 〒6660115 兵庫県川西市向陽台 1-2-5 4 Hyogo (JP). 宮野 淳司 (MIYANO, Atsushi) [JP/JP]; 〒5690846 大阪府高槻市柱本新町 30-9 Osaka (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION AND MOLDED OBJECT

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂組成物および成形体

(57) Abstract: A polyester resin composition giving a molded article which has the intact surface gloss even when exposed to high temperatures, is reduced in warpage, and has a high modulus and high heat resistance. The polyester resin composition comprises a polyalkylene terephthalate resin having an acid value of 30  $\mu\text{eq/g}$  or lower and a lamellar compound. Molding this composition gives a molded article having those properties.

(57) 要約: 高温に晒されても表面光沢が損なわれず、かつ低反りであり弾性率や耐熱性が高い成形品が得られるポリエステル樹脂組成物を提供する。酸価が 30  $\mu\text{eq/g}$  以下であるポリアルキレンテレフタレート樹脂および層状化合物を含有するポリエステル樹脂組成物を成形することにより、上記特性を揺する成形品が得られる。



WO 2005/056678 A1

## 明細書

ポリエステル樹脂組成物および成形体

## 技術分野

本発明は、酸価が  $30 \mu\text{eq/g}$  以下のポリアルキレンテレフタレート樹脂  
5 および層状化合物を含有するポリエステル樹脂組成物およびそれから成る成形体に関する。

## 背景技術

ポリエチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート樹脂は、耐  
熱性、耐薬品性、耐候性、機械的特性、電気的特性等に優れる為、射出成形材  
10 料、繊維、フィルムとして多くの工業的用途に使用されている。しかしながら、近年、ポリアルキレンテレフタレート樹脂は、さらに高い機械的特性や耐熱性が求められている。

そのような要求に対して、本発明者らは、ポリアルキレンテレフタレート樹脂  
および種々の方法で処理した層状化合物からなる樹脂組成物に関する技術  
15 を開示してきた（特開平10-259016号公報、特開平10-310420号公報、  
WO99/23162号公報、WO01/88035号公報参照）。それらの技術によれば、層状ケイ酸塩は、ポリアルキレンテレフタレート樹脂中でその単位層が劈開して微分散化することによって、樹脂組成物を成形した成形品の  
20 表面光沢を損なうことなく、反りを生じることなく、弾性率や耐熱性を高めることができた。しかしながら、成形直後の表面光沢は良好であっても、熱処理した後の表面光沢は充分であるとはいえなかった。場合によっては、長時間高温に晒されると、表面光沢が低下してしまう傾向が見られる。

また、別の発明としては、ポリアルキレンナフタレート樹脂および、酸価が  
25  $70 \mu\text{eq/g}$  以下のポリブチレンテレフタレート樹脂および／またはポリエチレンテレフタレート樹脂からなる樹脂組成物に関する発明が、開示されている（2002-179895号公報および2003-268216号公報参照）。しかしながら、依然として、表面光沢の耐熱性が不十分である（高温に

晒された際に表面光沢が低下する)等の問題がある為に、自動車のヘッドランプエクステンションや施設照明の反射体などには使用できず、改善が望まれていた。

5 以上、高温に曝されても表面光沢が低下しなく、かつ、低反りで弾性率や耐熱性に優れるポリエステル樹脂組成物を得る技術は、未だ見出されていないのが現状である。

#### 発明の開示

本発明の目的は、このような従来の問題を改善し、高温に晒されても表面光沢が損なわれず、かつ、低反りであり、弾性率や耐熱性が高いポリエステル樹脂組成物、および該ポリエステル樹脂組成物からなる成形体を提供することにある。

15 本発明者らは、上記目的を達成する為に鋭意検討した結果、酸価が  $30 \mu \text{eq/g}$  以下のポリアルキレンテレフタレート樹脂中に層状化合物を均一微分散することによって、優れた特性を有するポリエステル樹脂組成物を完成させるに至った。

すなわち、本発明の第一は、酸価が  $30 \mu \text{eq/g}$  以下であるポリアルキレンテレフタレート樹脂および層状化合物を含有するポリエステル樹脂組成物に関する。

20 好ましい実施態様としては、酸価が  $30 \mu \text{eq/g}$  以下であるポリアルキレンテレフタレート樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種のポリアルキレンテレフタレート樹脂であることを特徴とする、前記に記載のポリエステル樹脂組成物に関する。

25 より好ましい実施態様としては、層状化合物がポリエーテル化合物で処理されていることを特徴とする、前記に記載のポリエステル樹脂組成物に関する。

より好ましい実施態様としては、層状化合物がシラン系化合物で処理されていることを特徴とする、前記に記載のポリエステル樹脂組成物に関する。

本発明の第二は、前記に記載のポリエステル樹脂組成物で一部または全部を

形成されるポリエステル樹脂成形体に関する。

より好ましい実施態様としては、下記（a）および（b）の条件を満たすことを特徴とする、前記に記載のポリエステル樹脂成形体に関する。ただし、

- （a）下塗りすることなくアルミニウム膜を施した面の拡散反射率が 2.0 %  
5 以下であること、（b）0.45 MPa 荷重時の荷重たわみ温度が 150 °C 以上であること。

- より好ましい実施態様としては、更に下記（c）の条件を満たす前記に記載のポリエステル樹脂成形体。ただし、（c）下塗りすることなくアルミニウム膜を施した面を 150 °C で 10 時間処理した後の拡散反射率が 3.0 % 以下で  
10 あること。

- 酸価が  $30 \mu\text{eq/g}$  以下のポリアルキレンテレフタレート樹脂中で層状化合物を均一微分散することによって、高温に晒されても表面光沢が損なわれず、かつ、低反りであり、弾性率や耐熱性が高いポリエステル樹脂組成物が提供される。また、該ポリエステル樹脂組成物により一部または全部を形成される  
15 ポリエステル樹脂成形体は、下塗りすることなくアルミニウム膜を施した面の拡散反射率は低く、高温に晒されても拡散反射率が増大されない特性を有する。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明で用いられるポリアルキレンテレフタレート樹脂とは、テレフタル酸  
20 および／またはテレフタル酸のエステル形成性誘導体の酸成分、並びにジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる従来公知の任意のポリアルキレンテレフタレート樹脂である。

- 上記のジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、  
25 ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール等が挙げられ得る。そのほか、ポリアルキレンテレフタレート樹脂の物性を著しく低下させない程度の少量であるならば、1,4-シクロヘキサジメタノール等のような脂環式グリコールやこれらの置換体や誘導体もまた使用し得る。更に、

ポリアルキレンテレフタレート樹脂の弾性率を著しく低下させない程度の少量であるならば、長鎖型のジオール化合物（例えば、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール）やビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加化合物等（例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加化合物等）  
5    などを組み合わせて使用しても良い。

上記ジオール成分の中では、取り扱い性および得られるポリアルキレンテレフタレート樹脂の強度、弾性率等の点から、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンのポリエチレンオキサイド付加  
10    物が好ましい。

本発明で用いられるポリアルキレンテレフタレート樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサ-1, 4-ジメチルテレフタレート、ポリネオペンチルテレフタレート、または、  
15    これらとビスフェノールAのポリエチレンオキサイド付加化合物、ポリテトラメチレングリコールとの共重合ポリエステルを挙げることができる。それらは単独、または2種以上組み合わせて使用しても良い。

上記ポリアルキレンテレフタレート樹脂の中では、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレート、または、これらの樹脂とビスフェノールAのポリエチレンオキサイド付加化合物  
20    またはポリテトラメチレングリコールとの共重合体が、取扱性、剛性、結晶性、耐熱性、表面性の点から好ましい。なお、ポリアルキレンイソフタレートやポリアルキレンナフタレートなどは結晶性が低いために、表面性が損なわれるため好ましくない。

25    本発明で用いられるポリアルキレンテレフタレート樹脂の分子量は、成形工程における成形流動性および最終製品の諸物性を考慮して選択され、低すぎても高すぎても好ましくなく適した分子量を設定する必要がある。すなわち、ポリアルキレンテレフタレート樹脂の分子量は、フェノール/テトラクロロエタ

ン（５／５重量比）混合溶媒を用いて、２５℃で測定した対数粘度が０．３～  
２．０（ｄｌ／ｇ）であり、好ましくは０．３５～１．９（ｄｌ／ｇ）であり、  
更に好ましくは０．４～１．８（ｄｌ／ｇ）である。対数粘度が０．３（ｄｌ／  
５ ｇ）未満である場合、得られるポリエステル樹脂組成物の成形品の機械的特性  
が低く、また、２．０（ｄｌ／ｇ）より大きい場合、成形時の流動性等の加工  
性に問題が生じる傾向がある。

本発明で用いられるポリアルキレンテレフタレート樹脂の酸価は、３０μeq  
／ｇ以下であり、好ましくは２５μeq／ｇ以下であり、さらに好ましくは  
２０μeq／ｇ以下である。酸価が３０μeq／ｇより大きいと、熔融加工時  
10 の劣化による低分子量体の発生によって、成形体の表面光沢の耐熱性が損なわ  
れる傾向がある。酸価の下限値は特にはない。

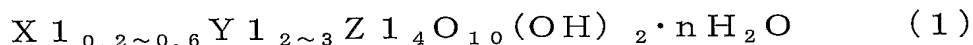
酸価が３０μeq／ｇ以下のポリアルキレンテレフタレート樹脂は、重合時  
の熱履歴を短くすることによって得られる。重合時の熱履歴を短くするた  
めの策は、特に限定されないが、例えば、重合時の脱気効率を良くすること、重合  
15 物が滞留しないように均一に攪拌することなどが挙げられる。重合時の脱気効  
率を上げるためには、例えば、２軸攪拌翼がついた横型重合機を用い、気－液  
界面に重合物の薄膜を形成させ、広い物質移動面を形成できるものが好ましい。  
また、均一攪拌をするためには、重合機内にデッドスペースがなく滞留し難い  
形状であり、例えば、重合機の攪拌翼が大きく重合機の内壁や攪拌翼同士をか  
20 きとりながら攪拌できる、いわゆるスクレーパー作用を有することによってセ  
ルフクリーニング性を有する重合機が好ましい。さらに、重合はバッチ重合よ  
りも連続重合が好ましい。このような機能を有する重合機とは特に限定されな  
いが、例えば、住友重機械工業社製の高粘度横型二軸反応装置が挙げられ得る。

上記酸価の測定方法は、通常一般に行われる方法にて測定し得る。そのよう  
25 な方法の一例として、以下の方法が挙げられる。すなわち、ポリアルキレンテ  
レフタレート樹脂をベンジルアルコールなどの溶媒に加熱溶解し、０．０１規  
定の水酸化ナトリウムのベンジルアルコール液で滴定することによって求め  
られ得る。

本発明で用いられる層状化合物とは、ケイ酸塩、リン酸ジルコニウム等のリン酸塩、チタン酸カリウム等のチタン酸塩、タングステン酸ナトリウム等のタングステン酸塩、ウラン酸ナトリウム等のウラン酸塩、バナジン酸カリウム等のバナジン酸塩、モリブデン酸マグネシウム等のモリブデン酸塩、ニオブ酸カリウム等のニオブ酸塩、黒鉛からなる群より選択される１種以上である。入手の容易性、取扱い性等の点から層状ケイ酸塩が好ましく用いられる。

上記層状ケイ酸塩とは、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから形成され、例えば、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母などが挙げられる。

10 本発明で用いられるスメクタイト族粘土は、下記一般式（１）：



（ただし、X<sub>1</sub>はK、Na、 $1/2$ Ca、および $1/2$ Mgからなる群より選ばれる１種以上であり、Y<sub>1</sub>はMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、およびCrから成る群より選ばれる１種以上であり、Z<sub>1</sub>はSi、およびAlから成る群より選ばれる１種以上である。なお、H<sub>2</sub>Oは層間イオンと結合している水分子を表すが、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて変動する。）で表される、天然または合成されたものである。該スメクタイト族粘土の具体例としては、例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイトおよびベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記スメクタイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約10～17 Åであり、凝集状態でのスメクタイト族粘土の平均粒径はおおよそ1000 Å～1000000 Åである。

25 本発明で用いられる膨潤性フッ素雲母は、タルク並びにナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物若しくはフッ化物を含む混合物を加熱処理することにより得る事ができる。その具体的な方法は、例えば、特開平2-149415号公報に開示されている。すなわち、タルクにナトリウムイオンおよび／またはリチウムイオンをインターカレーションして膨潤性雲母を得る方法

である。この方法では、タルクに珪フッ化物および／またはフッ化物を混合し、約 700～1200℃で処理することによって得られる。本発明で用いる膨潤性フッ素雲母は、特にこの方法で製造されたものが好ましい。膨潤性雲母を得るには、珪フッ化物またはフッ化物を構成する金属はナトリウムあるいはリチウムとすることが必要である。これらは単独でも併用してもよい。タルクと混合する珪フッ化物および／またはフッ化物の量は、混合物全体の 10～35 重量%が好ましく、この範囲を外れる場合は膨潤性雲母の生成率が低下する。上記方法で製造された膨潤性雲母は一般式として下式(2)で表される構造を有する。

$$\alpha (MF) \cdot \beta (a Mg F_2 \cdot b Mg O) \cdot \gamma Si O_2 \quad (2)$$

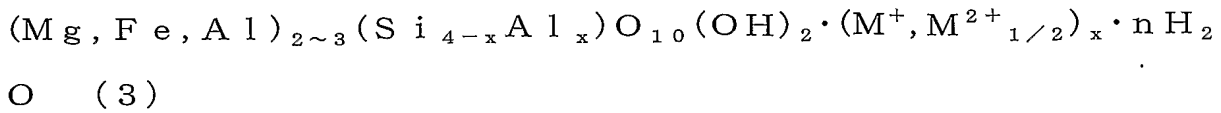
(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、aおよびbは各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である。)

また、本発明で用いる膨潤性雲母を製造する工程において、アルミナ( $Al_2O_3$ )を少量配合し、生成する膨潤性雲母の膨潤性を調整することも可能である。

膨潤性雲母は、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、および水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有するものである。本発明でいう膨潤性とは、膨潤性雲母が上記極性分子を層間に吸収することにより層間距離が拡がり、あるいは、さらに膨潤することにより劈開する特性である。膨潤性雲母の例としては、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母およびナトリウム型四ケイ素雲母等、または、これらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態、つまり膨潤前の膨潤性雲母における底面間隔はおおよそ 10～17 Åであり、膨潤前の膨潤性雲母の平均粒径は約 1000～1000000 Åである。

上記膨潤性雲母の中には、バーミキュライト類と似通った構造を有するものもあり、このようなバーミキュライト類相当品等も使用し得る。該バーミキュライト類相当品には三八面体型と二八面体型があり、下記一般式(3)：





(ただし、MはNaおよびMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $x = 0.6 \sim 0.9$ 、 $n = 3.5 \sim 5$ である) で表されるものが挙げられる。前記バーミキュライト類相当品の初期の凝集状態における底面間隔は  
 5 おおよそ  $10 \sim 17 \text{ \AA}$  であり、凝集状態での平均粒径は約  $1000 \sim 5000$   
 $000 \text{ \AA}$  である。

層状ケイ酸塩の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、い  
 10 わゆる混合層鉱物も使用され得る。

層状ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせて使用しても良い。これらのうちでは、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよび、層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、得られるポリエステル樹脂組成物中での分散性およびポリエステル樹脂組成物の物性改善効果の点から好  
 15 ましい。

本発明で層状化合物の表面処理剤として用いられるポリエーテル化合物とは、主鎖がポリオキシエチレンやポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体等のようなポリオキシアルキレンである化合物であることが好ましく、繰り返し単位数が2から100程度のものであることが好ましい。前記ポリエーテル化合物は、側鎖および／または主鎖中に、ポリアルキレンテレフタレート樹脂や層状化合物に悪影響を与えない限りにおいて、任意の置換基を有していても良い。該置換基の例としては、例えば、炭化水素基、エステル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホン基結合で結合している基、  
 20 スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、アルコキシシリル基やシラノール基などのSi-O結合を形成し得る含Si原子官能基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これらのうちの1種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。

上記炭化水素基とは、直鎖または分岐鎖（すなわち側鎖を有する）の、飽和または不飽和の、一価または多価である、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環式炭化水素基を意味し、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、シクロアルキル基等が挙げられる。

5 本発明において、「アルキル基」という場合は、特に規定が無い限り「アルキレン基」等の多価の炭化水素基を包含する。同様に、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、およびシクロアルキル基は、それぞれアルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、およびシクロアルキレン基等を包含する。

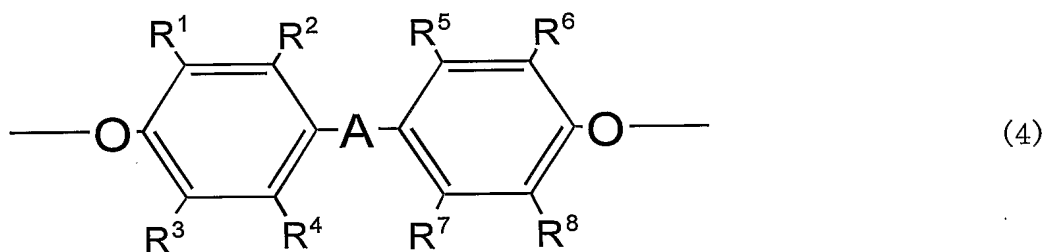
10 前記ポリエーテル化合物中の置換基の組成比は特に制限されるものではないが、ポリエーテル化合物が水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、または水を含有する極性溶媒に可溶であることが望ましい。具体的には、例えば、室温の水 100 g に対する溶解度が 1 g 以上であることが好ましく、より好ましくは 2 g 以上であり、更に好ましくは 5 g 以上であり、特に好ましくは 10 g  
15 以上であり、最も好ましくは 20 g 以上である。上記の極性溶媒とは、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチル  
20 アセトアミド等のアミド化合物、その他の溶媒としてピリジン、ジメチルスルホキシドやN-メチルピロリドン等が挙げられる。又、炭酸ジメチルや炭酸ジエチルような炭酸ジエステルも使用できる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

本発明で用いられるポリエーテル化合物の具体例としては、例えば、ポリエ  
25 チレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコー

ルモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジフェニルエーテル、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールメチルエチルエーテル、ポリエチレングリコールメチルアリルエーテル、ポリエチレングリコールグリセリルエーテル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールーポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールーポリテトラメチレングリコールモノアクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、オクトキシポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールモノメタクリレート、オクトキシポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールモノアクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールーポリテトラメチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールーポリテトラメチレングリコールジアクリレート、ビス（ポリエチレングリコール）ブチルアミン、ビス（ポリエチレングリコール）オクチルアミン、ポリエチレングリコールビスフェノールAエーテル、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールビスフェノールAエーテル、エチレ

ンオキサイド変性ビスフェノールAジメタクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジメタクリレート、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールユレイドプロピルエーテル、ポリエチレングリコールメルカプトプロピルエーテル、ポリエチレングリコールフェニルスルホニルプロピルエーテル、ポリエチレングリコールフェニルスルフィニルプロピルエーテル、ポリエチレングリコールニトロプロピルエーテル、ポリエチレングリコールニトロソプロピルエーテル、ポリエチレングリコールシアノエチルエーテル、ポリエチレングリコールシアノエチルエーテルなどが挙げられる。これらのポリエーテル化合物は、単独、又は2種以上組み合わせて使用され得る。

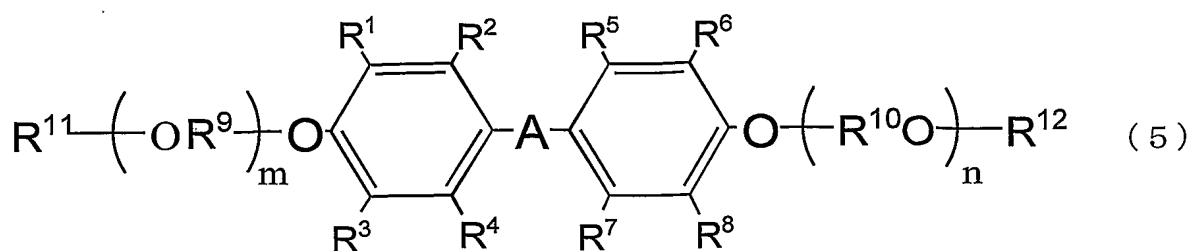
本発明で用いられるポリエーテル化合物としては、芳香族炭化水素基や脂環式炭化水素基などの環状炭化水素基を有するものが好ましく、なかでも下記一般式（4）：



（式中、 $\text{---A---}$ は、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---S---}$ 、 $\text{---SO---}$ 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 $\text{---CO---}$ 、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ および $\text{R}^8$ は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。）

で表される単位を有するものが好ましい。

さらには、下記一般式（5）：

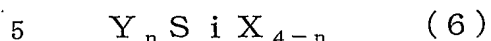


(式中、 $-A-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、炭素数 1～20 のアルキレン基、または炭素数 6～20 のアルキリデン基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数 1～5 の 1 価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であつても異なつていても良い。 $R^9$ 、 $R^{10}$  はいずれも炭素数 1～5 の 2 価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であつても異なつていても良い。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  はいずれも水素原子、炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であつても異なつていても良い。 $m$  および  $n$  はオキシアルキレン単位の繰返し単位数を示し、 $1 \leq m \leq 25$ 、 $1 \leq n \leq 25$ 、 $2 \leq m+n \leq 50$  である。) で表されるものが、層状化合物の分散性および熱安定性の点から好ましい。

本発明におけるポリエーテル化合物の使用量は、前記層状化合物とポリアルキレンテレフタレート樹脂との親和性、ポリエステル樹脂組成物中での層状化合物の分散性が十分に高まるように調製し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のポリエーテル化合物を併用し得る。従つて、ポリエーテル化合物の使用量は一概に数値で限定されるものではないが、層状化合物 100 重量部に対するポリエーテル化合物の配合量の下限値は、0.1 重量部であり、好ましくは 0.2 重量部であり、より好ましくは 0.3 重量部であり、更に好ましくは 0.4 重量部であり、特に好ましくは 0.5 重量部である。層状化合物 100 重量部に対するポリエーテル化合物の配合量の上限値は、200 重量部であり、好ましくは 180 重量部であり、より好ましくは 160 重量部であり、更に好ましくは 140 重量部であり、特に好ましくは 120 重量部である。前記ポリエーテル化合物量の下限値が 0.1 重量部未満であると層状化合物の微分散化効果が充分で無くなる傾向がある。また、ポリエーテル化合物

量の上限が 200 重量部以上では効果が変わらないので、200 重量部より多く使用する必要はない。

本発明で用いられるシラン系化合物とは、通常一般に用いられる任意のものが使用され、下記一般式 (6) :



で表されるものである。一般式 (6) 中の  $n$  は 0 ~ 3 の整数であり、 $Y$  は、置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基である。炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基が置換基を有する場合の置換基の例としては、例えばエステル結合で結合している基、エーテル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、  
10     カルボキシル基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホニル結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これらのうちの 1 種で置換されていても良く、2 種以上で置換されていても良い。 $X$  は加水分解性基および (または) 水酸基であり、該加水分解性基の例として  
15     は、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、ケトオキシム基、アシルオキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、ハロゲン原子よりなる群から選択される 1 種以上である。一般式 (6) 中、 $n$  または  $4 - n$  が 2 以上の場合、 $n$  個の  $Y$  または  $4 - n$  個の  $X$  はそれぞれ同種でも異種でも良い。

上記一般式 (6) において、 $Y$  が炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基である場合の  
20     例としては、デシルトリメトキシシランのように直鎖長鎖アルキル基を有するもの、メチルトリメトキシシランのように低級アルキル基を有するもの、2-ヘキセニルトリメトキシシランのように不飽和炭化水素基を有するもの、2-エチルヘキシルトリメトキシシランのように側鎖を有するアルキル基を有するもの、フェニルトリエトキシシランのようにフェニル基を有するもの、  
25      $\beta$ -ナフチルプロピルトリメトキシシランのようにナフチル基を有するもの、および  $p$ -ビニルベンジルトリメトキシシランのようにアラルキル基を有するものが挙げられる。 $Y$  が炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基の中でも特にビニル基を有する基である場合の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ

クロシラン、およびビニルトリアセトキシシランが挙げられる。Yがエステル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがエーテル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 $\gamma$ -ポリオキシエチレンプロピルトリメトキシシラン、および2-エトキシエチルトリメトキシシランが挙げられる。Yがエポキシ基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがアミノ基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、および $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yが末端にカルボニル基を有する基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -ユレイドプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがメルカプト基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがハロゲン原子で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -クロロプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがスルホニル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 $\gamma$ -フェニルスルホニルプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがスルフィニル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 $\gamma$ -フェニルスルフィニルプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがニトロ基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -ニトロプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがニトロソ基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -ニトロソプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがニトリル基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -シアノエチルトリエトキシシランおよび $\gamma$ -シアノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがカルボキシル基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -(4-カルボキシフェニル)プロピルトリメトキシシランが挙げられる。前記以外にYが水酸基を有する基であるシラン系化合物もまた使用し得る。その様な例としては、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチ

ル) アミノ-3-プロピルトリエトキシシランが挙げられる。水酸基はまたシラノール基 ( $\text{SiOH}$ ) の形であり得る。

上記シラン系化合物の置換体、または誘導体もまた使用し得る。これらのシラン系化合物は、単独、又は2種以上組み合わせて使用され得る。

- 5      本発明におけるシラン系化合物の使用量は、ポリエステル樹脂成形体中の層状化合物の分散性が十分に高まるように調製し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のシラン系化合物を併用し得る。従って、シラン系化合物の添加量は一概に数値で限定されるものではないが、層状化合物100重量部に対するシラン系化合物の配合量の下限値は、0.1重量部で
- 10      あり、好ましくは0.2重量部であり、より好ましくは0.3重量部であり、更に好ましくは0.4重量部であり、特に好ましくは0.5重量部である。層状化合物100重量部に対するシラン系化合物の配合量の上限値は、200重量部であり、好ましくは180重量部であり、より好ましくは160重量部であり、更に好ましくは140重量部であり、特に好ましくは120重
- 15      量部である。シラン系化合物量の下限値が0.1重量部未満であると層状化合物の微分散化効果が充分で無くなる傾向がある。また、シラン系化合物量が200重量部以上では効果が変わらないので、200重量部より多く使用する必要はない。

- 層状化合物をポリエーテル化合物およびシラン系化合物等の処理剤で処
- 20      理する方法は、特に限定されず、層状化合物および上記処理剤を直接混合する方法や、水あるいは水を含む極性溶媒中で層状化合物および処理剤を混合する方法が挙げられる。混合の効率の点から、後者が望ましい。処理剤で層状化合物を処理する具体的な方法としては、例えば、以下に示した方法で行い得る。

- 25      まず、層状化合物と分散媒を攪拌混合する。前記分散媒とは水または水を含む極性溶媒を意図する。具体的には既に上述しているのでここでは省略する。

層状化合物と分散媒との攪拌の方法は特に限定されず、例えば、従来公知



の湿式攪拌機を用いて行われ得る。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類、超音波を用いる湿式超音波粉碎機などを挙げることができる。より効率的に混合したい場合は、攪拌の回転数を1000rpm以上、好ましくは1500rpm以上、より好ましくは2000rpm以上にするか、あるいは500(1/s)以上、好ましくは1000(1/s)以上、より好ましくは1500(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は約25000rpmであり、剪断速度の上限値は約500000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行ったり、剪断を加えてもそれ以上効果は変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で攪拌を行う必要はない。また、混合に要する時間は1～10分以上である。次いで、ポリエーテル化合物を加えてから同様の条件で更に攪拌を続け、十分に混合する。混合時の温度は室温で充分だが、必要に応じて加温しても良い。加温時の最高温度は用いるポリエーテル化合物の分解温度未満であり、かつ分散媒の沸点未満で有れば任意に設定されうる。その後、乾燥して必要に応じて粉体化する。

本発明のポリエステル樹脂組成物において、層状化合物に由来するポリエステル樹脂組成物の灰分率の下限値は、代表的には0.1重量%であり、好ましくは0.3重量%であり、より好ましくは0.5重量%であり、さらに好ましくは1.0重量%であり、特に好ましくは1.5重量%と成るように調製され、灰分率の上限値は、60重量%であり、好ましくは50重量%であり、より好ましくは40重量%であり、更に好ましくは30重量%と成るように調製される。灰分率の下限値が0.1重量%未満であると耐熱性が不十分となる場合があり、上限値が60重量%を超えると表面光沢が損なわれる場合がある。

本発明のポリエステル樹脂組成物中で分散している層状化合物の構造は、使用前の層状化合物が有していたような、層が多数積層したミクロンサイズ

の凝集構造とは全く異なる。すなわち、ポリエーテル化合物やシラン化合物で処理される事によって、層同士が劈開し、互いに独立して細分化する。その結果、層状化合物はポリエステル樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、使用前の層状化合物に比べて著しく増大する。この様な薄板状の層状化合物の分散状態は以下に述べる等価面積円直径

5 [D]、アスペクト比（層長さ／層厚の比率）、分散粒子数、最大層厚および平均層厚で表現され得る。

まず、等価面積円直径 [D] を、顕微鏡などで得られる像内で様々な形状で分散している個々の層状化合物の該顕微鏡像上での面積と等しい面積を有する円の直径であると定義する。その場合、ポリエステル樹脂組成物中に分散した層状化合物のうち、等価面積円直径 [D] が 3 0 0 0 Å 以下である層状化合物の数の比率は、好ましくは 2 0 % 以上であり、より好ましくは 3 5 % 以上であり、さらに好ましくは 5 0 % 以上であり、特に好ましくは 6 5 % 以上である。等価面積円直径 [D] が 3 0 0 0 Å 以下である比率が 2 0 %

15 未満であるとポリエステル樹脂組成物の耐熱性や弾性率への効果が充分でなくなる場合がある。また、本発明のポリエステル樹脂組成物中に分散した層状化合物の等価面積円直径 [D] の平均値は、好ましくは 5 0 0 0 Å 以下であり、より好ましくは 4 5 0 0 Å 以下であり、さらに好ましくは 4 0 0 0 Å 以下であり、特に好ましくは 3 5 0 0 Å 以下である。等価面積円直径 [D]

20 ] の平均値が 5 0 0 0 Å より大きいとポリエステル樹脂組成物の耐熱性や弾性率の改良効果が十分でなくなり、また表面外観が損なわれる場合がある。下限値は特にないが、おおよそ 1 0 0 Å 未満では効果はほとんど変わらなくなるので、1 0 0 Å 未満にする必要はない。

等価面積円直径 [D] の測定は、顕微鏡などを用いて撮影した像上で、1 0 0 個以上の層状化合物の層を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて画像化して計算機処理することによって定量化できる。

25

平均アスペクト比を、樹脂中に分散した層状化合物の層長さ／層厚の比の数平均値であると定義すれば、本発明のポリエステル樹脂組成物中に分散し

た層状化合物の平均アスペクト比は、好ましくは10～300であり、より好ましくは15～300であり、更に好ましくは20～300である。層状化合物の平均アスペクト比が10未満であると、本発明のポリエステル樹脂組成物の耐熱性や剛性の改善効果が十分に得られない場合がある。また、300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

また[N]値を、ポリエステル樹脂組成物の面積 $100\mu\text{m}^2$ における、層状化合物の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すれば、本発明のポリエステル樹脂組成物に分散した層状化合物の[N]値は、好ましくは30以上であり、より好ましくは45以上であり、さらに好ましくは60以上である。上限値は特にないが、[N]値が1000程度を越えると、それ以上効果は変わらなくなるので、1000より大きくする必要はない。[N]値が30未満であるとポリエステル樹脂組成物の耐熱性や弾性率の改良効果が充分でなくなる場合がある。[N]値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、ポリエステル樹脂組成物を約 $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 厚の超薄切片に切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡(以下、TEMとも言う。)等で撮影した像上で、面積が $100\mu\text{m}^2$ の任意の領域に存在する層状化合物の粒子数を、用いた層状化合物の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域(面積は測定しておく)を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた層状化合物の重量比率で除し、面積 $100\mu\text{m}^2$ に換算した値を[N]値としてもよい。従って、[N]値はポリエステル樹脂組成物のTEM写真等を用いることにより定量化できる。

ポリエステル樹脂組成物中での層状化合物の分散状態のうち、等価面積円直径[D]が $3000\text{\AA}$ 以下である層状化合物の比率が20%以上であること、層状化合物の等価面積円直径[D]の平均値が $5000\text{\AA}$ 以下であること、樹脂組成物の面積 $100\mu\text{m}^2$ 中に存在する層状化合物の単位重量比率当たりの粒子数を[N]値と定義した場合、[N]値が30以上であること

のうち少なくとも一つの条件を満たせば、層状化合物は十分に細かい粒子として均一分散し、分散粒子数も非常に多くなる。その結果として、耐熱性や弾性率の効果を達成することができる。

また、平均層厚を、薄板状で分散した層状化合物の層厚みの数平均値であると定義すれば、本発明のポリエステル樹脂組成物中に分散した層状化合物の平均層厚の上限値は、好ましくは500 Å以下であり、より好ましくは450 Å以下であり、さらに好ましくは400 Å以下である。平均層厚が500 Åより大きいと、本発明のポリエステル樹脂組成物の耐熱性や弾性率の改良効果が十分に得られない場合がある。平均層厚の下限値は特に限定されないが、好ましくは50 Åであり、より好ましくは60 Å以上であり、更に好ましくは70 Å以上である。

また、最大層厚を、本発明のポリエステル樹脂組成物中に薄板状に分散した層状化合物の層厚みの最大値であると定義すれば、層状化合物の最大層厚の上限値は、好ましくは2000 Å以下であり、より好ましくは1800 Å以下であり、さらに好ましくは1500 Å以下である。最大層厚が2000 Åより大きいと、本発明のポリエステル樹脂組成物の耐熱性や弾性率、表面性のバランスが損なわれる場合がある。層状化合物の最大層厚の下限値は特に限定されないが、好ましくは100 Åであり、より好ましくは150 Å以上であり、更に好ましくは200 Å以上である。

層厚および層長さは、本発明のポリエステル樹脂組成物を加熱溶融した後に、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および溶融樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。

すなわち、いま仮に、X-Y面上に上記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約0.5～2 mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。上記のフィルムあるいは試験片をX-Z面あるいはY-Z面と平行な面で約50 μm～100 μm厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4～10万倍以上の高倍率で観察して求め

られ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の像上において、100個以上の層状化合物を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

- 5        ポリアルキレンテレフタレート樹脂中に層状化合物が上記の如く、非常に微小にかつ均一に分散することによって、ポリアルキレンテレフタレート樹脂の成形収縮や加熱収縮を抑制する。さらに結晶性を高める効果を有する。

10        以上のように、ポリアルキレンテレフタレート樹脂が  $30 \mu\text{eq/g}$  以下の低酸価であることによって熔融加工時の劣化による低分子量体の発生が抑制されることと、微分散化した層状化合物による結晶化促進および収縮抑制の効果が組み合わされることによって、はじめて高温に長時間曝されても表面光沢が高レベルで維持される。従い、ポリアルキレンナフタレートやポリアルキレンイソフタレートのような結晶性が低い樹脂が含まれていると、効果は失われる。

- 15        本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、ポリアルキレンテレフタレート樹脂とポリエーテル化合物で処理した層状化合物とを、種々の一般的な混練機を用いて熔融混練する方法をあげることができる。混練機の例としては、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンパリーミキサー、ニーダーなどが挙げられ、特に、剪断効率の高い混練機が好ましい。ポリアルキレンテレフタレート樹脂とポリエーテル化合物で処理した層状化合物とは、上記の混練機に一括投入して熔融混練しても良いし、あるいは予め熔融状態にしたポリアルキレンテレフタレート樹脂に層状化合物を添加して熔融混練しても良い。
- 20

25        本発明のポリエステル樹脂組成物は重合によっても製造し得る。重合の方法は例えば、WO 99/23162号公報に記載されている方法が挙げられる。すなわち、シラン系化合物で表面処理された層状化合物が水中に微分散した水スラリーとポリエステルの反応性モノマーや反応性オリゴマーと充分に混合し、混合した後に重合を開始する方法である。ただし、重合機

は連続重合機が好ましく、該連続重合機とは重合時に樹脂をかきとることができるスクレーパーを有する2軸攪拌翼タイプであり、脱気効率およびセルフクリーニング性に優れる重合機である。このような重合機であれば重合機内での樹脂にかかる熱履歴を短くでき、かつ滞留を極力抑えることができるので酸価を低く抑制できることが特長である。

本発明のポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い）、またはオレフィン系エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸等の酸化合物、またはグリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物で変性されていても良い。また、機械的特性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルホン樹脂、およびポリアリレート樹脂等を単独または2種以上組み合わせて使用し得る。

更に、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、および帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。

本発明においては、得られた成形体表面に対しアンダーコート等の下塗り無しでアルミニウム膜を施した場合での、JIS D 5705に従って測定した成形体表面の拡散反射率は、2.0%以下が好ましく、1.8%以下がより好ましく、1.5%以下が更に好ましい。拡散反射率が2.0%を超えると光沢が十分でなく、照明部品用途に支障が生じる場合がある。拡散反射

率の下限は特に無いが、0.6%程度である。

本発明における得られた成形体の0.45MPa荷重の条件にて測定した荷重たわみ温度は、150℃以上が好ましく、155℃以上がより好ましく、160℃以上がさらに好ましい。荷重たわみ温度が150℃より低い場合には、光源の熱により成形品が変形する場合がある。荷重たわみ温度の上限は特に無いが、180℃程度である。

本発明のポリエステル樹脂組成物から得られるポリエステル成形体は、耐熱性に優れるため、その表面に対しアンダーコート等の下塗り無しでアルミニウム膜を施した成形体を高温下に晒しても、成形体表面の拡散反射率を低く抑えることが可能である。

本発明においては、ポリエステル樹脂組成物から得られるポリエステル成形体表面に対しアンダーコート等の下塗り無しでアルミニウム膜を施した成形体を、150℃で10時間加熱処理した際の成形体表面の拡散反射率は3.0%以下が好ましく、2.8%以下がより好ましく、2.5%以下がさらに好ましい。

なお、成形体表面に対しアルミニウム膜を施す方法は特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。アルミニウム膜を施す方法としては、例えば、ドライメッキ法（PVD法）がある。ドライメッキ法の中でも、真空蒸着法やスパッタ法であることが望ましい。更に高輝度を有し、良好な光反射表面を得る方法としては、予めアルゴンガスを直流電流または高周波によってプラズマ化し、得られたアルゴンプラズマに樹脂成形品表面を曝すことによって表面活性化処理をした後、アルミニウム膜を形成する方法も用いられる。更に、表面活性化処理後、酸素、窒素またはそれらの混合気体に曝すことによって成形品表面に官能基を導入した後、あるいは反応性モノマーに曝すことによって表面に活性分子膜あるいは親水性ポリマー膜を施した後、アルミニウム膜を形成する方法があり、この方法を用いることにより輝度感が高く、良好な光反射表面を有する成形品が得られる。

## 実施例

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。尚、特に断らない場合は、実施例および比較例で使用する原料の精製は行っていない。

## 5 (曲げ弾性率)

製造例により得られたポリエステル樹脂組成物を 140℃にて 5 時間乾燥した。型締圧 75 t の射出成形機を用い、樹脂温度 250～270℃で、寸法約 10×100×6 mm の試験片を射出成形した。ASTM D-790 に従い、得られた試験片の曲げ弾性率を測定した。

## 10 (荷重たわみ温度)

曲げ弾性率測定に用いたのと同じ試験片を用いた。ASTM D-648 に従い、0.45 MPa の荷重たわみ温度を測定した。なお、荷重たわみ温度は、値が高いほど好ましい。

## (表面光沢／拡散反射率)

- 15 表面外観は、アルミニウムを蒸着した成形品表面の拡散反射率で評価した。14000 番の研磨剤を用いて研磨して鏡面仕上げした金型を用い、約 80 mm×約 50 mm×約 2 mm 厚の平板状試験片を成形した。電子ビーム蒸着機 (ULVAC 社製、EBH6) を用い、前記試験片にアルミニウムを厚み約 800 Å となるよう蒸着した。アルミ蒸着した直後の拡散反射率を、
- 20 ミラー反射率計 (東京電色 (株) 製、TR-1100AD) で測定した。なお、拡散反射率は、値が小さいほど好ましい。

## (表面光沢の耐熱性)

- 表面光沢の耐熱性は、上記アルミニウムを蒸着した成形体を熱処理 (160℃雰囲気 of オープン中に 50 時間静置した) した後の拡散反射率で評価した。熱処理前後で値の変化が小さいほど優れている。
- 25

## (ポリエステル樹脂の酸価)

サンプル約 0.5 g を精秤し、試験管に入れた。次いで、約 195℃に加熱したベンジルアルコール (試薬特級) 25 ml 中で溶解させ、冷却後、2



m l のエタノールを加えることによってサンプル溶液を調整し、サンプル溶液に 0.01 規定の水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液で滴定した。ベンジルアルコールのみのブランク値をもとめ、下記式から酸価を求めた。

$$5 \quad \text{酸価} (\mu \text{eq} / \text{g}) = (A - B) \times 0.01 \times F \times 1000 / W$$

ただし、A：測定滴定量 (m l)

B：ブランク滴定量 (m l)

F：0.01 規定水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液の力価

W：サンプル樹脂量 (g)

#### 10 (フィラーの分散状態の評価)

凍結切片法で得た厚み 50～100  $\mu\text{m}$  の超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡 (日本電子製、JEM-1200EX) を用い、加速電圧 80 kV で倍率 4 万～100 万倍で膨潤性雲母の分散状態を観察撮影した。TEM 写真において、100 個以上の分散粒子が存在する任意の領域を選択し、層厚、  
15 層長、粒子数 ([N] 値)、等価面積円直径 [D] を、目盛り付きの定規を用いた手計測、または、インタークエスト社の画像解析装置 P I A S I I I を用いて処理することにより測定した。

等価面積円直径 [D] は、インタークエスト社の画像解析装置 P I A S I I I を用いて処理することにより測定した。

20 [N] 値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM 像上で、選択した領域に存在する膨潤性雲母の粒子数を求める。これとは別に、膨潤性雲母に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積 100  $\mu\text{m}^2$  に換算した値を [N] 値とした。

平均層厚は、個々の膨潤性雲母の層厚を数平均した値、また、最大層厚は、  
25 個々の膨潤性雲母の層厚の中で最大の値とした。平均アスペクト比は、個々の膨潤性雲母の層長と層厚の比の数平均値とした。

(製造例 1)

ポリエステル樹脂 A 1 (ポリエチレンテレフタレート樹脂)

蒸留管、精留管、窒素導入管および攪拌機を有する縦型重合機に、ジメチルテレフタレート（DMT）4000g、エチレングリコール（EG）1500g、チタンテトラブトキシド1.0gおよびヒンダードフェノール系安定剤（旭電化（株）製アデカスタブAO60、以降AO60と称す）3.0gを投入し、乾燥窒素気流下、反応温度180～190℃で約2時間かけてエステル交換反応をさせた。次いで、0.8gの酸化ゲルマニウムを添加した後、反応温度を270℃～280℃にして反応をさせてオリゴマーを生成させた。生成したオリゴマーは、スクレーパーを有するセルフクリーニング性が高い2軸横型連続重合機に移送させて、減圧下（0.8～5.0 torr（0.107～0.665MPa））で重合を行い、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂を得た。重合時間は約45分であった。得られたPETの対数粘度は0.71（dl/g）、酸価は11μeq/gであった。

（製造例2）

ポリエステル樹脂A2（ポリエチレンテレフタレート樹脂）

製造例1と同様に、蒸留管、精留管、窒素導入管および攪拌機を有する縦型重合機に、製造例1と同じ量のDMT、EG、チタンテトラブトキシドおよびAO60を投入し、乾燥窒素気流下、反応温度180～190℃で約2時間かけてエステル交換反応をさせた。次いで、0.8gの酸化ゲルマニウムを添加した後に反応温度を270℃～280℃にして反応をさせて、減圧下（0.8～5.0 torr（0.107～0.665MPa））で重合を行い、PETを得た。重合時間は約120分であった。得られたPETの対数粘度は0.74（dl/g）、酸価は68μeq/gであった。

（製造例3）

ポリエステル樹脂A3（ポリブチレンテレフタレート樹脂）

製造例1で用いた重合機を用いてポリブチレンテレフタレート（PBT）樹脂を重合した。用いた原料は、DMT4000g、1,4-ブタンジオール2300g、チタンテトラブトキシド1.0g、および3.0gのヒンダードフェノール系安定剤AO60を投入し、乾燥窒素気流下、反応温度18

0～190℃で約2時間かけてエステル交換反応をさせた。次いで、反応温度を240℃～260℃にして反応をさせてオリゴマーを生成させ、さらに、2軸横型連続重合機に移送させて、減圧下（0.8～5.0 torr（0.107～0.665 MPa））で重合を行い、PBT樹脂を得た。重合時間は約55分であった。得られたPBT樹脂の対数粘度は0.99（dl/g）、酸価は25 μeq/gであった。

（製造例4）

ポリエステル樹脂A4（ポリブチレンテレフタレート樹脂）

重合時間を約45分とした以外は、実施例2と同じ方法でPBT樹脂を得た。得られたPBT樹脂の対数粘度は0.94（dl/g）、酸価は13 μeq/gであった。

（製造例5）ポリエステル樹脂A5（ポリブチレンテレフタレート樹脂）

製造例4で得られたPBTをペレット化した後、210℃、減圧下（0.8～2.0 torr（0.107～0.268 MPa））で固相重合を施した。得られた樹脂の対数粘度は1.02（dl/g）、酸価は7 μeq/gであった。

（製造例6）

ポリエステル樹脂A6（ポリブチレンテレフタレート樹脂）

製造例3と同様に、蒸留管、精留管、窒素導入管および攪拌機を有する縦型重合機に、製造例1と同じ量のDMT、1,4-BD、チタンテトラブトキシド、AO60を投入し、乾燥窒素気流下、反応温度180～190℃で約2時間かけてエステル交換反応をさせた。次いで、0.8gの酸化ゲルマニウムを添加した後、反応温度を240℃～260℃にして反応をさせて、減圧下（0.8～5.0 torr（0.107～0.665 MPa））で重合を行い、PBT樹脂を得た。重合時間は約130分であった。得られたPBTの対数粘度は0.95（dl/g）、酸価は73 μeq/gであった。

（製造例7）

表面処理層状化合物B1

純水 100 重量部に対し、膨潤性フッ素雲母（コープケミカル社製、ソマシフ ME 100）8 部を混合した。ついで、ポリエーテル化合物（東邦化学社製、ビスオール）1.3 部を添加して 15～30 分間混合を続けることによって処理した。その後、粉体化してポリエーテル化合物で処理した層状化合物（B 1）を得た。

（製造例 8）

純水 100 重量部に対し、モンモリロナイト（クニミネ社製、クニピア F）4 部を分散させた後、 $\gamma$ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン 0.4 部を添加して、さらに混合することにより、表面処理されたモンモリロナイトを含有するスラリー C 1 を得た。

（実施例 1～4）

製造例で得られたポリエステル樹脂および表面処理層状化合物を、表 1 に示した組成比にて、二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX 44）を用い、樹脂温度 230～260℃で熔融混練することによりポリエステル樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 1 に示す。

（比較例 1 および 2）

製造例 2 または製造例 6 で得られたポリエステル樹脂、および製造例 7 で得られた表面処理層状化合物 B 1 を表 1 に示した組成比にて、二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX 44）を用いて熔融混練することによりポリエステル樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 1 に示す。

（実施例 5）

製造例 1 と同様の縦型重合機に、4000 g の製造例 8 で得られたスラリー C 1 および 3300 g のビス-2-ヒドロキシエチルテレフタレート（丸善ケミカル社製、BHET）を 120℃で混合し、減圧脱水した。次いで、0.8 g の酸化ゲルマニウムを添加した後、反応温度を 270℃～280℃にして反応をさせてオリゴマーを生成させた。生成したオリゴマーは製造例 1 と同様に、スクレーパーを有するセルフクリーニング性が高い 2 軸横型連

続重合機に移送させて、減圧下（ $0.8 \sim 5.0 \text{ torr}$ （ $0.107 \sim 0.665 \text{ MPa}$ ））で重合を行い、モンモリロナイトが微分散したPET樹脂組成物D1を得、実施例1と同様に評価した。結果は表2に示した。重合時間は約50分であった。得られたPET樹脂組成物D1の対数粘度は0.7

5 0（ $\text{dl/g}$ ）、酸価は $14 \mu\text{eq/g}$ であった。

（実施例6）

実施例5で得た樹脂組成物を $230^\circ\text{C}$ 、減圧下（ $0.8 \sim 2.0 \text{ torr}$ （ $0.107 \sim 0.268 \text{ MPa}$ ））で固相重合を施してPET樹脂組成物D2を得、実施例1と同様に評価した。結果は表2に示した。得られたPET樹脂組成物D2の対数粘度は0.76（ $\text{dl/g}$ ）、酸価は $7 \mu\text{eq/g}$

10 であった。

（比較例3）

製造例1と同様の縦型重合機に、4000gの製造例8で得られたスラリーC1および3300gのビスー2ーヒドロキシエチルテレフタレート（丸善ケミカル社のBHET）を $120^\circ\text{C}$ で混合し、減圧脱水した。次いで、0.8gの酸化ゲルマニウムを添加した後、反応温度を $270^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ にして減圧下（ $0.8 \sim 5.0 \text{ torr}$ （ $0.107 \sim 0.665 \text{ MPa}$ ））で重合を行い、モンモリロナイトが微分散したPET樹脂組成物D3を得、実施例1と同様に評価した。結果は表2に示した。重合時間は約160分であつ

15 20 た。得られたPET樹脂組成物D3の対数粘度は0.68（ $\text{dl/g}$ ）、酸価は $98 \mu\text{eq/g}$ であった。

表1

|                  | 実施例  |      |      |      | 比較例  |      |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
|                  | 1    | 2    | 3    | 4    | 1    | 2    |
| ポリエステル樹脂A1       | 100  | 30   | 30   | 30   | 100  | 30   |
| ポリエステル樹脂A2       |      | 70   |      |      |      |      |
| ポリエステル樹脂A3       |      |      | 70   | 70   |      | 70   |
| ポリエステル樹脂A4       |      |      |      |      |      |      |
| ポリエステル樹脂A5       |      |      |      |      |      |      |
| ポリエステル樹脂A6       |      |      |      |      |      |      |
| 表面処理層状化合物B1      | 8    | 8    | 8    | 8    | 8    | 8    |
| 灰分率              | 6.2  | 6.3  | 6.2  | 6.2  | 6.3  | 6.3  |
| 曲げ弾性率            | 4800 | 4550 | 4520 | 4550 | 4780 | 4530 |
| 荷重たわみ温度          | 188  | 183  | 182  | 185  | 189  | 180  |
| 拡散反射率            | 0.7  | 1.0  | 0.9  | 0.8  | 0.8  | 1.3  |
| 熱処理後の拡散反射率       | 1.2  | 1.9  | 1.5  | 1.2  | 4.5  | 4.8  |
| [D] ≤ 3000 Å の比率 | 80   | 76   | 76   | 76   | 80   | 76   |
| [D] の平均値         | 1200 | 1290 | 1290 | 1290 | 1200 | 1290 |
| 分散粒子数[N]         | 123  | 118  | 118  | 118  | 123  | 118  |
| 平均アスペクト比         | 110  | 105  | 105  | 105  | 110  | 105  |
| 平均層厚             | 120  | 135  | 135  | 135  | 120  | 135  |
| 最大層厚             | 450  | 520  | 520  | 520  | 450  | 520  |

重量部

個/wt%・100 μ<sup>2</sup>

表2

|                  |                              | 実施例  |      |      | 比較例 |
|------------------|------------------------------|------|------|------|-----|
|                  |                              | 5    | 6    | 3    |     |
| PET樹脂組成物D1       | 重量部                          | 100  | 100  | 100  | 100 |
| PET樹脂組成物D2       |                              |      |      |      |     |
| PET樹脂組成物D3       |                              |      |      |      |     |
| 灰分率              | wt%                          | 4.0  | 4.1  | 4.1  |     |
| 曲げ弾性率            | MPa                          | 4580 | 4610 | 4640 |     |
| 荷重たわみ温度          | °C                           | 185  | 182  | 183  |     |
| 拡散反射率            | %                            | 0.8  | 0.7  | 1.2  |     |
| 熱処理後の拡散反射率       | %                            | 1.3  | 1.1  | 5.1  |     |
| [D] ≤ 3000 Å の比率 | %                            | 92   | 91   | 92   |     |
| [D] の平均値         | Å                            | 1010 | 1050 | 1100 |     |
| 分散粒子数 [N]        | 個 / wt% · 100 μ <sup>2</sup> | 320  | 305  | 310  |     |
| 平均アスペクト比         | —                            | 210  | 215  | 210  |     |
| 平均層厚             | Å                            | 55   | 56   | 54   |     |
| 最大層厚             | Å                            | 230  | 220  | 215  |     |

### 産業上の利用可能性

本発明で得られるポリエステル樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。得られる成形品は表面外観に優れ、機械的特性や耐熱変形性等に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。



## 請求の範囲

1. 酸価が  $30 \mu\text{eq/g}$  以下であるポリアルキレンテレフタレート樹脂および層状化合物を含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。
- 5 2. 酸価が  $30 \mu\text{eq/g}$  以下であるポリアルキレンテレフタレート樹脂が、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種のポリアルキレンテレフタレート樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物。
3. 層状化合物がポリエーテル化合物で処理されていることを特徴とする、請求項1または2に記載のポリエステル樹脂組成物。
- 10 4. 層状化合物がシラン系化合物で処理されていることを特徴とする、請求項1、2または3に記載のポリエステル樹脂組成物。
5. 請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物で一部または全部を形成されることを特徴とするポリエステル樹脂成形体。
- 15 6. 下記（a）および（b）の条件を満たすことを特徴とする、請求項5に記載のポリエステル樹脂成形体。
- （a）下塗りすることなくアルミニウム膜を施した成形体表面の拡散反射率が2.0%以下である
- （b）0.45MPa荷重で測定した荷重たわみ温度が150℃以上である。
- 20 7. 下記（c）の条件を満たすことを特徴とする、請求項5または6に記載のポリエステル樹脂成形体。
- （c）下塗りすることなくアルミニウム膜を施した成形体を150℃にて10時間熱処理した後の、該成形体表面の拡散反射率が3.0%以下であること。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/02, C08K9/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/00-67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2000-212294 A (Toray Industries, Inc.),<br>02 August, 2000 (02.08.00),<br>Claim 1; Par. Nos. [0014], [0027], [0028]<br>(Family: none)                     | 1-7                   |
| P, X      | JP 2004-277720 A (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>07 October, 2004 (07.10.04),<br>Claims 1, 11; Par. Nos. [0001], [0124], [0128],<br>[0129]<br>(Family: none) | 1, 2, 4, 5            |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 December, 2004 (28.12.04)

Date of mailing of the international search report  
18 January, 2005 (18.01.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

|   |   |  |          |
|---|---|--|----------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))<br>Int. Cl <sup>7</sup> C08L 67/02、C08K 9/06  |   |  |          |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>Int. Cl <sup>7</sup> C08L 67/00- 67/02   |   |  |          |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br>日本国実用新案公報 1926-2004年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2004年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2004年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2004年  |   |  |          |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)   |   |  |          |
| C. 関連すると認められる文献   |   |  |          |
| 引用文献の<br>カテゴリー*   | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号   |          |
| A   | JP 2000-212294 A (東レ株式会社) 2000. 08. 02、【請求項1】、段落【0014】、【0027】、【0028】 (ファミリーなし)                  | 1-7  |          |
| PX  | JP 2004-277720 A (三菱化学株式会社) 2004. 10. 07、【請求項1】、【請求項11】、段落【0001】、【0124】、【0128】、【0129】 (ファミリーなし) | 1、2、4、5  |          |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。  |   |  |          |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 |   | の日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |          |
| 国際調査を完了した日<br>28. 12. 2004  |   | 国際調査報告の発送日<br>18. 1. 2005  |          |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号  |   | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>森川 聡   | 4 J 9268 |
|   |   | 電話番号 03-3581-1101 内線 3456  |          |